

BEST AVAILABLE COPY

23173W/14 E17 (E14) OKAD/ 23.04.73
M OKADA
23.04.73.JA.045092 (07.12.74)

Unsatd. ketones by dehydrogenation of solid ketones - using ferric oxide
catalyst contg. alumina and potassium oxide

E10-F2A, E10-F2B.

2 | 1 4 4

Aliph. or arom. satd. ketones are dehydrogenated in the
gas phase with a Fe_2O_3 catalyst contg. 0-80% Al_2O_3 , and 0-5%
 K_2O . In an example, Fe_2O_3 , contg. 17% Al_2O_3 , prep'd. by
treating a mixt. of 3N $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and 3N $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ with 6N
 NH_4OH and heating the solid at 550°, was packed into a tub-
ular reactor and treated with 1:6;5.5 molar MeCOEt -steam-
 N_2 (0.01 mole/g catalyst) at 500° to give Me vinyl ketone
with 83% selectivity and 5.5% MeCOEt conversion.



日本特許
武子内
(2,000円)

特 許 願 ()

昭和 48 年 4 月 23 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称 フォウク 不飽和ケトンの製法

2. 発明者 住所 熊本県熊本市黒髪 7 の 720 の 141
氏名 岡田 正秀

3. 特許出願人 (外 1 名)

住所 熊本県熊本市黒髪 7 の 720 の 141
氏名 (名跡) 岡田 正秀

4. 代理人 住所 東京都港区芝西久保桜川町24番地 双葉ビル
氏名 弁理士 (6404) 小林 正雄
〒105 電話 (591) 0914番

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書
- (2) 図面
- (3) 請求書
- (4) 仕様書

1通
1通
1通
1通
48 045092

方 式
審査



⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑩ 特開昭 49 - 127909

⑪ 公開日 昭49.(1974)12.7

⑫ 特願昭 48-45092

⑬ 出願日 昭48.(1973)4.23

審査請求 未請求 (全4頁)

府内整理番号

⑭ 日本分類

6564 43	16 B55
6564 43	16 C53
6514 4A	13(9)G11

でこれをしゅう酸のような弱酸触媒の存在下で脱水するという二段工程により製造されていた。この二段工程から成る従来法は取り扱い困難なホルムアルデヒドを使用し、かつ反応生成物からの分離回収工程を必要とする水溶性強塩基触媒を使用するほか、数種の副生物を生成し、原料の転化率と目的物への選択性を共に高めることができない欠点を有している。

本発明者らはこれらの欠点を除くため種々研究の結果、温和でかつ安定な固体触媒の存在下に脂肪族又は芳香族の飽和ケトンから対応する不飽和ケトンを高選択性で製造しうる方法を見出した。

本発明は、酸化アルミニウム0～80重量%及び酸化カリウム0～5重量%を含有しうる酸化鉄触媒を用い、脂肪族又は芳香族の飽和ケトンを高温気相で直接脱水素することを特徴とする、脂肪族又は芳香族の不飽和ケトンの製法である。

本発明に用いられる触媒は酸化鉄15～100重量%好ましくは39.5～80重量%、酸化アルミニウム0～80重量%好ましくは19.5～60重量%及び酸化カリウム0～5重量%好ましくは

(1)

~~0.5~~ ~ 0.5 厘米から成る。その製造方法としては、たとえ次のものが挙げられる。

- (1) 焼成した酸化アルミニウムを第二鉄塩とカリウム塩との混合水溶液に、又は酸化第二鉄をアルミニウム塩とカリウム塩との混合水溶液に、あるいはこれらの各水溶液に順次昇温後蒸発固す不溶法。
- (2) 焼成した酸化アルミニウム又は酸化第二鉄をそれぞれ第二鉄塩又はアルミニウム塩との混合水溶液に溶解したのち、沈殿剤を加えて酸化アルミニウム又は酸化第二鉄のキセロゲルの表面へ第二鉄塩又はアルミニウムの水酸化物もしくは水和酸化物のヒドロゲルを沈殿させる沈殿法。
- (3) 第二鉄塩、アルミニウム塩及びカリウム塩から成る混合水溶液に、沈殿剤を加えて第二鉄及びアルミニウムの水酸化物もしくは水和酸化物のヒドロゲルを同時に沈殿させる共沈法(昭公昭43-25343号公報参照)。
- (4) あらかじめ調製した第二鉄及びアルミニウムの水酸化物もしくは水和酸化物のヒドロゲルがカリウム塩の水溶液を加えて複雑するゲル状剤。

(3)

本発明における、たとえばメチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、フェニルケトン等においては、 α 位と β 位の間に二重結合が生じる。

本発明を実施するに際しては、たとえば原料の脂肪族又は芳香族飽和ケトンを前記触媒の存在下で、400 ~ 600℃好ましくは480 ~ 530℃において気相中直接脱水素反応を行なう。触媒上への飽和ケトンの供給速度は適宜決定されるが、一般に触媒1gに付き1時間当たり0.001 ~ 0.1モルの原料飽和ケトンを送入することが好ましい。反応に際しては原料飽和ケトンを希釈して用いることが有利であり、希釈剤としては硫酸、二酸化炭素、水蒸気等を使用することができるが、特に水蒸気と窒素を併合して用いることが好ましい。原料ガスに対する水蒸気の割合は1:3 ~ 9、特に1:5 ~ 6モル比が適ましい。反応圧力は通常大気圧でよいが、減圧下でも操作することができる。

本発明は通常の気相接触流通方式により実施することができる。触媒床は固定床、移動床、流動床等の任意の手段を採用することができるが、固定床方式で充分目的を達することができます。

(5)

4. 5. 法
これらの方針のうち

何れかの方法が最も好ましい。この應用いふかる第二鉄塩、アルミニウム塩及びカリウム塩として、たとえ硫酸塩、硫酸塩、炭酸塩、氷酸物、種々の有機酸塩等の水溶性塩類が挙げられる。沈殿剤としてはアンモニア水、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられ、特にアンモニア水が好ましい。塩類及び沈殿剤の濃度は過度以下であればよく、0.1 ~ 7モル/Lが好適である。

共沈法によつて得られる付着物を用いる場合は、0.005 ~ 0.05Nのアンモニア水を用いて酸根が検出されなくなるまで洗浄したのち、恒温乾燥器中90 ~ 140℃で3 ~ 4日間乾燥し、更に空気中又は窓葉水流中400 ~ 800℃で1 ~ 2時間焼成することが好ましい。

本発明に用いられる脂肪族及び芳香族の不飽和ケトンとしては、既に公報数4 ~ 9例のもの、たとえばメチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、フェニルエチルケトン等が好ましい。

(4)

こうして生成された脂肪族又は芳香族の不飽和ケトンの分離、従来法のように触媒からの分離回収工程を経ることなく常法により行なわれる。たとえば触媒床を通じてきかず化できる反応生成物を析出させ、ガス性生成物と分離後、分別により各成分を分離することができる。未反応の原料飽和ケトンは使用せるとより再使用することができる。

本発明によつて製造される脂肪族又は芳香族の不飽和ケトンは各種有機合成用中間体として有用である。

触媒の製造例

混合機中に3Nの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液と3Nの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の混合液200mlを入れ、これに0.03Nの NaCO_3 水溶液200mlを加え、更に6Mのアンモニア水100mlを加えて三段液層を形成させた。これを搅拌して5成分より成る均質な密な沈殿物を析出させ、これを室温で一昼夜放置した。この際の沈殿析出条件は金属水酸化物換算濃度0.5モル、母液の最終pHは5であった。

(6)

オ 1 表

触媒のAl ₂ O ₃ 含有量 (重量%)	メチルエチルケトン の単流転化率(%)	メチルビニルケト ンへの選択率(%)
7	3.2	9.1
17	5.5	8.3
39	6.2	6.7
66	2.2	7.1

うして得られた沈殿物を分離し、密閉で3日間乾燥後0.01Nのアンモニア水を用いて硫酸根が除去されなくなるまで洗浄した。次いでこの洗浄物を恒温乾燥器中110°Cで3日間乾燥したのも24~40メッシュに粉碎し、更に反応供試直前に空気中550°Cで2時間焼成した。

実施例1

炭酸カリウムを用いず、その他は製造例と同様にして製造した第1表に示す酸化アルミニウム含有量の異なる酸化鉄-酸化アルミニウム触媒を用い、水蒸気と脱水素とメチルエチルケトンのモル比が6:5.5:1になるように触媒1タ当たり毎時0.01モルの割合で反応温度500°C、反応圧力1気圧で原料蒸気を管状反応器に送入した。送入開始6時間後における反応成績は第1表のとおりであつた。

(7)

第 2 表

触媒のAl ₂ O ₃ 含有量 (重量%)	メチルエチルケトン の単流転化率(%)	メチルビニルケト ンへの選択率(%)
0	5.5	8.3(第1表と同じ)
1	4.0	6.0
3	2.1	5.0

実施例3

炭酸カリウムを用いず、その他は製造例と同様にして製造した酸化アルミニウム17重量%を含む酸化鉄-酸化アルミニウム触媒を用い、第3表に示す反応温度で、その他は実施例1と同様にしてメチルエチルケトンの脱水素反応を行なつた。原料蒸気の送入開始6時間後における反応成績は第3表のとおりであつた。

第 3 表

反応温度 (°C)	メチルエチルケトンの 単流転化率(%)	メチルビニルケト ンへの選択率(%)
450	1.7	5.8
500	5.5	8.3(第1表と同じ)
550	5.4	約10.0

(8)

実施例2

製造例と同様にして製造した酸化アルミニウム17重量%及びオ2表に示す酸化カリウム含量の酸化鉄-酸化アルミニウム-酸化カリウム触媒を用い、実施例1と同様にしてメチルエチルケトンの脱水素反応を行なつた。原料蒸気の送入開始6時間後における反応成績はオ2表のとおりであつた。

(8)

実施例4

実施例3と同一の酸化鉄-酸化アルミニウム触媒を用いて、オ1表に示すW/Fの原料蒸気を用いてメチルエチルケトンの脱水素反応を行なつた。原料蒸気の送入開始6時間後における反応成績はオ4表のとおりであつた。この際、W/Fは原料メチルエチルケトン蒸気が触媒床中を通過する時間(いわゆる見掛けの接触時間)を意味し、次式により定義される。

$$\frac{W}{F} = \frac{\text{触媒重量 (g)}}{\text{(原料メチルエチルケトン + 希釈剤) の供給速度 (モル・時間)}}$$

オ 4 表

W/F (g 触媒・時間/モル)	メチルエチルケト ンの単流転化率 (%)	メチルビニルケト ンへの選択率 (%)
3.7	2.7	9.5
7.4	5.5	8.3(オ1表 と同じ)
14.8	2.8	7.2

出願人 関田正義

代理人 オリジナル 林正知

6.前記以外の発明者

住所 熊本県上益城郡益城町安氷 730
氏名 漢見 幸雄